

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
4. April 2002 (04.04.2002)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/26908 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C09J 11/04,
5/00, 175/04, B32B 7/12

N. [DE/DE]; Innsbrucker Str. 23, 40789 Monheim (DE).
MECKEL-JONAS, Claudia [DE/DE]; Zonser Str. 9,
41468 Neuss (DE). BRÜNINGHAUS, Ulrike [DE/DE];
An der Dorfstr. 6, 40789 Monheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/10808

(22) Internationales Anmeldedatum:
19. September 2001 (19.09.2001)

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AU, BG, BR, BY, CA,
CN, CZ, DZ, HU, ID, IN, IS, JP, KR, MX, NO, NZ, PL,
RO, RU, SG, SI, SK, UA, US, UZ, VN, YU, ZA.

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC,
NL, PT, SE, TR).

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 48 059.4 28. September 2000 (28.09.2000) DE

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT
AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf
(DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes-on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KIRSTEN, Christian,

(54) Title: ADHESIVES HAVING BARRIER PROPERTIES

(54) Bezeichnung: KLEBSTOFFE MIT BARRIEREEIGENSCHAFTEN

(57) Abstract: Compositions based on bonding agents contain filling elements with a platelet-like crystallite structure and have an aspect ratio of greater than 100. Said compositions are suited for producing composite films or composite packaging materials that exhibit a good barrier effect against the diffusion of oxygen, aromatic substances and/or water vapor. Composite materials of this type are suited for the packaging of foodstuffs or medicaments in order to protect them from the effect of oxygen or to prevent the aromatic substances and/or water vapor from diffusing away.

(57) Zusammenfassung: Zusammensetzung, die neben dem Bindemittelfüllkörper mit plättchenartiger Kristallitstruktur und einem Aspektverhältnis > 100 enthalten, eignen sich zur Herstellung von Verbundfolien bzw. Verbundverpackungsmaterialien die eine gute Barrierewirkung gegen die Diffusion von Sauerstoff, Aromastoffen und/oder Wasserdampf aufweisen. Derartige Verbundmaterialien eignen sich zur Verpackung von Lebensmitteln oder Arzneimitteln um sie vor der Einwirkung von Sauerstoff zu schützen oder das Abdiffundieren von Aromastoffen und/oder Wasserdampf zu verhindern.

WO 02/26908 A1

"Klebstoffe mit Barriereigenschaften"

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Klebstoff - Zusammensetzung mit Barriereigenschaften, ein Verfahren zur Herstellung von Verbundfolien mit Barrierewirkung, sowie die Verwendung dieser Verbundfolien zur Verpackung. Viele Güter erfordern für Transport oder Lagerung einen Schutz vor der Umgebungsluft oder der umgebenden Atmosphäre, andere, insbesondere stark wasserhaltige Güter müssen vor dem Austrocknen geschützt werden. Sie müssen daher in einer Weise verpackt werden, die geeignet ist alle oder bestimmte Bestandteile der Umgebungsatmosphäre möglichst vollständig auszuschließen oder die Diffusion des Wassers oder von Aromastoffen in die Umgebungsatmosphäre und damit eine Austrocknung oder geschmackliche Veränderung des Verpackungsgutes zu verhindern. Ein besonders kritischer Bestandteil der Umgebungsatmosphäre ist Sauerstoff, die Anwesenheit von Sauerstoff kann bei vielen Packgütern, wie z.B. Lebensmitteln oder Arzneimitteln, zu einem oxidativen Verderb oder einem Wachstum vom Keimen führen, die das Packgut ebenfalls verderben können.

Für die Herstellung von flexiblen Verpackungen werden in großem Umfange Polymerfilme aus thermoplastischen Filmen verwendet. Diese Polymerfilme oder Folien werden üblicherweise mit einfachen formgebenden Verfahren wie Extrusion oder Blasformung hergestellt.

Da das gesamte Anforderungsspektrum an eine moderne Verpackungsfolie nicht durch einen Polymerfilm aus einem einzigen Polymer befriedigend erfüllt werden kann, ist man bereits seit geraumer Zeit dazu übergegangen, sogenannte Verbundfolien d.h. Folien mit einem mehrschichtigem Aufbau herzustellen. Um die wesentlichen Grundeigenschaften einer Verpackungsfolie wie Reißfestigkeit, Geschmacksneutralität, Barriereigenschaften zu erzielen, werden zur Zeit drei verschiedene Verfahren zum Verbinden der einzelne Folienbestandteile zu einer Verbundfolie verwendet:

- Aufbau von Mehrschichtsystemen mit separaten Barrierschichten durch Kombination von Polyvinylidenchlorid-, Ethylen-vinylalkohol- und / oder

Aluminium- Folien mit Polyethylenfolien, Polyesterfolien und / oder Polyvinylchlorid- Folien. Dabei kann dieses Mehrschichtsystem entweder durch Coextrusion oder durch Verkleben von separat hergestellten Folien aufgebaut werden.

- Bei einem weiteren Verfahren werden Verpackungsfolien z.B. auf der Basis von Polyethylenterephthalat oder biaxial orientiertem Polypropylen mit einer Aluminium- und/ oder Siliciumoxid- Schicht (im Vakuum) bedampft.
- Ein weiteres Verfahren benutzt die Oberflächenveredelung der flexiblen Verpackungsfolien durch Beschichten der Folien mit Lösungsmittel- bzw. wasserbasierten Polyvinylidenchloridlösungen oder Dispersionen, wobei gegebenenfalls in einem vorgeschalteten Verfahrensschritt ein Primer aufgebracht werden muß, um eine gute Haftung der Oberflächenbeschichtung auf der Substratfolie zu bewirken.

So beschreibt die WO 9803332 eine laminiertes Verpackungsmaterial zur Herstellung von heißsiegelfähigen Verpackungen für flüssige Lebensmittel wie Milch, Sahne und Saft. Dieses Mehrschichtlaminat hat eine Kernschicht aus Papier oder Pappe, die auf der einen Seite eine Polyethylenschicht (low density polyethylen, LDPE) aufgebracht wurde und auf der dem verpackten Gut zugewandeten Seite eine Sauerstoff- und Aromadichte Barrierschicht aus Ethylenvinylalkohol und Polyamid trägt. Dabei müssen die Ethylenvinylalkohol- und Polyamidschichten direkt und ohne Klebstoff gefügt werden, die Extrusion muß so durchgeführt werden, daß diese Barrierschichten im geschmolzenen Zustand auf einander gefügt werden und anschließend dieser Verbund auf die Kernschicht aus Papier oder Pappe aufgebracht werden können. Weiterhin schlägt die WO 9803332 vor, auf diese Barrierschicht eine weitere LDPE - Schicht mit Hilfe eines Klebstoffes aufzubringen. Hieraus wird deutlich, daß dieser Fertigungsprozess ein sehr aufwendiger Fertigungsprozess ist.

Die WO 9742028 beschreibt eine mehrschichtige metallisierte Verpackungsfolie, die eine Polymer- Kernschicht, beispielsweise ein orientiertes Polypropylenhomopolymer (OPP) aufweist und auf mindestens einer Seite eine dünne Polymerschicht aufgetragen ist, die eine niedrigere Schmelztemperatur hat als die Kernschicht. Die nach außen gewandete Oberfläche der dünnen Hautschicht wird darauf durch Beflammen oder Koronenentladung behandelt um die Haftung der anschließend aufgetragenen Metallschicht z.B. Aluminium zu erhöhen. Auf diese Metallschicht wird eine weitere Polymerschicht aufgebracht, die bei niedriger Temperatur heißsiegelfähig ist, genannt werden beispielsweise Ethylenalkylacrylat oder Methacrylatcopolymere. Weiterhin schlägt diese Schrift vor, daß die Kernschicht mit einer Vinylidenchloridcopolymer - Komponente unter Zuhilfenahme eines Primers beschichtet werden kann.

Die WO 9730847 beschreibt eine mehrschichtige Verpackungsfolie die Barrierewirkung gegen Sauerstoff - Migration aufweist. Diese thermoplastische mehrschichtige Verpackungsfolie hat als Sauerstoffbarriere eine Kernschicht enthaltend eine Ethylenvinylalkohol- Copolymerfolie sowie zwei äußere Schichten und zwei Klebstoffschichten, wobei die Klebstoffschichten zwischen der Kernschicht und den beiden Außenschichten angeordnet ist. Wenigstens eine der äußeren Schichten enthält eine Mischung aus drei Komponenten die homogen oder heterogen sein können und aus einem Ethylen- α - Olefincopolymer mit einer Dichte zwischen 0,195 g/cm³ und 0,925 g/cm³, sowie einem homogenen oder heterogenen Ethylen- α - Olefincopolymer mit einer Dichte \geq 0,925 g/cm³ und einem homogenen oder heterogenen Ethylen- α - Olefincopolymer mit einer Dichte \leq 0,915 g/cm³ aufgebaut ist. Weiterhin offenbart diese Schrift, das in bevorzugten Ausführungsformen das Mehrschichtlaminat zusätzliche Schichten zwischen den Klebstoffschichten und den äußeren Schichten aufweisen kann, so können beispielsweise 6 oder vorzugsweise 7 - Schichtfilme hergestellt werden, wobei die zusätzlichen Schichten entweder Recyclingmaterial oder weitere Polymerfolien wie zum Beispiel Polyamidfolien sein können.

Die JP 06048474 A2 beschreibt eine Sauerstoff undurchlässige thermoplastische Verbundfolie für Lebensmittelverpackung. Dieses Laminat enthält einen Kernfilm, eine Sauerstoffbarriereschicht, eine Klebstoffschicht sowie eine Schicht eines thermoplastischen Harzes, die eine Metallverbindung enthält. Als Metallverbindung enthaltende Schicht wird ein Polypropylen enthaltend Cobaltstearat vorgeschlagen. Diese beiden Polypropylenschichten werden mit einer Schicht aus Polyvinylidenchlorid mit Hilfe eines Polyurethan Klebstoffes verbunden.

Die JP - A-63132049 beschreibt Lamine bestehend aus einer Kernschicht eines Ethylen-vinylalkoholcopolymers oder einer Polyvinylalkoholschicht, die auf beiden Seiten mit einer Polypropylenschicht laminiert ist, die 10 bis 70 % Glimmer, Talk oder Calciumcarbonat enthält. Es wird angegeben, dass diese Verbundfolie eine gute Sauerstoff Barrierewirkung und gute Biege- und Zugresistenz hat.

Die JP-A-09234811 beschreibt Folien oder Platten, die zur Aufbewahrung von Lebensmitteln, Arzneimitteln oder Metallen geeignet sind und die Oxidation der verpackten Güter vermeiden soll. Diese Folien sind aufgebaut aus einer mikroporösen Schicht, enthaltend üblich der Antioxidantien, einer nicht porösen Sauerstoff-durchlässigen thermoplastischen Schicht und einer wasserunlöslichen Teilchen enthaltenden mikroporösen, Sauerstoff-durchlässigen thermoplastischen Schicht und gegebenenfalls weiteren Schichten. Die Antioxidansmittel enthaltende Schicht wird dabei beidseitig mit den anderen thermoplastischen Schichten kaschiert, wobei dies durch Aufschmelzen mit einander verbunden werden.

Die WO 97123350 beschreibt Polymerfilme bestehend aus mindestens einer Schicht eines thermoplastischen Polymers, auf die eine Schicht eines Füllstoffes in einem Dispergiermittel aufgebracht ist. Die teilchenförmigen Füllstoffe sollen dabei vorzugsweise lamellare Struktur haben und das Dispergiermittel soll ein klebrigmachendes Harz enthalten. Die Füllstoffdispersion kann dabei eine äußere Schicht oder eine innere Schicht des Films bilden. Gemäß der Lehre dieser Schrift haben derartige Folien gute Barrierewirkungen für Sauerstoff und andere Gase, es wird vorgeschlagen, die Folien für die Verpackung von pflanzlichen Materialien wie Heu und Stroh zu verwenden.

Der im bisherigen Stand der Technik bekannte Aufbau von Verpackungs-Verbundmaterialien mit guten Barriereigenschaften ist aufwendig in der Herstellung. Die Verwendung von Metallschichten entweder durch Aufdampfen von Metall oder durch Kaschieren von Metallfolien führt in der Praxis immer wieder zu Fehlstellen durch eine Vielzahl feiner Löcher in der Metallschicht, die die ansonsten gute Barrierewirkung der Metallschicht erheblich beeinträchtigen.

Angesichts dieses Standes der Technik haben sich die Erfinder die Aufgabe gestellt, eine einfache Möglichkeit zur Herstellung von Verbundmaterialien aus Kunststofffolien bereit zu stellen, die sehr gute Barrierewirkungen insbesondere gegen über Sauerstoff, Aromastoffen und Wasserdampf aufweisen.

Die erfindungsgemäße Lösung der Aufgabe ist den Patentansprüchen zu entnehmen sie besteht im wesentlichen in der Bereitstellung von Kaschierklebstoff-Zusammensetzungen auf Basis von Polymerbindemitteln die Füllkörper mit plättchenartiger Kristallitstruktur und mit einem Aspektverhältnis > 100 enthalten.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung des Verfahrens zur Herstellung von Verbundfolien aus mindestens zwei gleichen oder unterschiedlichen Kunststoff-Folien, die mit einem Kaschierklebstoff miteinander verbunden werden, der Füllkörper mit plättchenartiger Kristallitstruktur und eine Aspektverhältnis > 100 enthält. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft die Verwendung derartig hergestellter Verbundfolien zur Verpackung von Lebensmitteln oder Arzneimitteln.

Die direkte Verwendung eines Klebstoffes bei der Herstellung von Verbundmaterialien, der neben der Verklebung der Folien noch zu einer aktiven Barriere gegenüber niedermolekularen Verbindungen wie Gasen, Wasserdampf- oder Aromastoffen führt, hat viel Vorteile:

Laminierung des Verpackungsverbundes zur Erzielung von Geschmacksneutralität und Bedruckbarkeit, sowie die Einführung der Barriereigenschaften können in einem Arbeitsschritt erreicht werden. Zusätzliche Beschichtungen mit Polyvinylidenchlorid und / oder Ethylenvinylalkohol-Schichten

oder Bedampfen mit Aluminiumschichten sind nicht notwendig. Hierdurch wird die Anzahl der Produktionsschritte verringert und eine Verbesserung des Kosten-Nutzenverhältnisses des Verpackungsmaterials wird erreicht. Durch das Fehlen einer Metallschicht sind diese Verpackungsverbunde sortenreiner und damit billiger zu entsorgen.

Die Füllkörper mit plättchenartiger Kristallitstruktur und Aspektverhältnissen > 100 haben in der Regel nur eine Dicke von wenigen nm, die Länge bzw. die Breite der Kristallite kann aber bis zu einigen μm betragen. Derartige Füllkörper werden auch als "Nano-Partikel" bezeichnet. Durch den Aufbau labyrinthartiger Strukturen der Füllkörper in der Polymerklebstoffmatrix wird der Diffusionsweg von niedrigmolekularen Verbindungen wie zum Beispiel Sauerstoff, Wasser, Kohlendioxid, Aroma- und / oder Geschmacksstoffen derartig verlängert, daß ihre Wanderung durch die Klebstoffschicht hindurch drastisch vermindert wird oder im Idealfall sogar vollkommen unterbunden wird.

Geeignete Verbindungen für diese Füllkörper sind Oxide, Hydroxide, Nitride, Halogenide, Carbide oder gemischte Oxid-/ Hydroxid-/ Halogenid-Verbindungen des Aluminiums, Siliciums, Zirkoniums, Titans, Zinns, Zinks, Eisens oder der (Erd)alkalimetalle. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um Tonerden z.B. Aluminiumoxide, Boehmit, Bayerit, Gibbsit, Diaspor und ähnliche, ganz besonders geeignet sind Schichtsilicate wie beispielsweise Bentonit, Montmorillonit, Hydrotalcit, Hectorit, Kaolinit, Boehmit, Glimmer, Vermiculit oder deren Mischungen. Zur besseren Dispergierbarkeit dieser Füllstoffe in der Bindemittelmatrix können diese Füllstoffe mit organischen Verbindungen oberflächlich modifiziert werden.

Als Bindemittel für diese Kaschierklebstoff-Zusammensetzungen und Dispersionsmedium für die Füllkörper eignen sich alle an sich bekannten ein- oder zweikomponentigen Kaschierklebstoff-Bindemittel, z.B. Schmelzklebstoffe, reaktive Schmelzklebstoffe auf der Basis von Polyurethanen, ganz besonders geeignet sind ein- oder zweikomponentige reaktive Polyurethanklebstoffe.

Dabei können die reaktiven einkomponentigen Polyurethanklebstoffe entweder flüssige oder pastöse, feuchtigkeitshärtende Klebstoffe sein, es können jedoch auch reaktive Schmelzklebstoffe sein. Besonders bevorzugt sind jedoch zweikomponentige Raumtemperatur härtende Klebstoffe, bei denen die eine Komponente ein hydroxylgruppenhaltiges Prepolymer ist und die zweite Komponente ein höher molekulares, schwerflüchtiges Poly-Isocyanat. Der Aufbau derartiger Kaschierklebstoffe ist beispielsweise in der DE-A-3401129, DE-A-44417705, DE-A-19754926 oder DE-A-19832556 ausführlich beschrieben. Die dort beschriebenen Polyurethan-Bindemittel für Kaschierklebstoffe sind ausdrücklich Bestandteil dieser Anmeldung.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe mit Barrierewirkung eignen sich zur Kaschierung der verschiedensten Verbundfolien d.h. zur Verklebung von verschiedenen Kunststofffolien untereinander und / oder mit Papierbahnen. Dabei können die Kunststofffolien aus allen gängigen Kunststoffen zur Folienherstellung bestehen, beispielhaft erwähnt ein Polyethylen, Polypropylen - insbesondere das durch mono- oder biaxiale Streckung erzeugte orientierte Polypropylen (OPP), Polyester - insbesondere Polyethylenterephthalat (PET), PVC, Polyamid oder Polyimid. Dabei können sowohl die Papierbahnen als auch die Kunststofffolien lackiert oder bedruckt sein. Ein weiteres Anwendungsfeld für die erfindungsgemäßen Klebstoffe ist die Herstellung von Säcken aus blasgeformten oder gewebten Polyethylen- bzw. Polypropylenschläuchen.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe können dabei mit allen gängigen Auftragsverfahren auf die zu verklebenden Substrate aufgebracht werden.

Nachfolgend wird die Erfindung an hand einiger bevorzugter Ausführungsbeispiele näher erläutert, wobei die Auswahl der Beispiele keine Beschränkung des Umfanges des Erfindungsgegenstandes darstellt. Sofern nicht anders angegeben, sind alle Mengenangaben in den nachfolgenden Beispielen Gewichtsprozent bzw. Gewichtsteile bezogen auf die Gesamtzusammensetzung bzw. auf die Einzelkomponente bei zweikomponentigen Klebstoffen.

Beispiele:

In den nachfolgenden Beispielen wurde ein handelsüblicher zweikomponentiger Polyurethanklebstoff der Firma Henkel mit den erfindungsgemäß zu

verwendenden Füllkörpern modifiziert. Dazu wurde in die hydroxylgruppenhaltige Komponente des Polyurethanklebstoffes Liofol UR 8155 bzw. UR 8156 der Füllstoff mit Hilfe eines Ultraschalldispersgators oder mit einem schnelllaufenden Mischgerät vom Typ "Ultra Turrax" eindispersiert. Als Isocyanatkomponente wurde das Desmodur N 3300 bzw. Desmodur VP 8712 (Firma Bayer) verwendet. Das Mengenverhältnis Liofol-Komponente zu Isocyanatkomponente wurde analog zu den Angaben des Herstellers gewählt. Es wurden zwei OPP - Folien miteinander verklebt und nach dem Aushärten des Klebstoffes wurde die Sauerstofftransmissionsrate (OTR) bzw. die Wasserdampftransmissionsrate (WTR) gemessen. Die effektive Barrierewirkung wurde durch Relation zu einem OPP - Verbund, der durch Verwendung des nicht füllstoffhaltigen Kaschierklebstoffes der gleichen Zusammensetzung verklebt wurde, bestimmt. Wie aus den Beispielen der nachfolgenden Tabelle ersichtlich, zeigen alle erfindungsgemäßen modifizierten Kaschierklebstoffe eine erhebliche Verminderung der Sauerstofftransmissionsrate.

Tabelle 1

Beispiele	OH - Komponente	Nano- Partikel 1)	Füllgrad [Gew. %] 2)	Viskosität [mPa*s] 3)		Dispergier- methode	Verbund / OTR / Bemerkung 4)	Eff. 5)
1	Liofol UR 8156 Vergleich			25°C	40°C		OPP/OPP, Desmodur N3300 eff.FG: 0.0% OTR:1480 (1870)	-
2	Liofol UR 8155	EX 0032	10	16500	6260	2,5min Ultraschall	OPP/OPP, Desmodur N3300 eff.FG: 5.9% OTR:1140	-23%
3	Liofol UR 8155	EXM 804	10	6680	2310	30s Ultra- Turrax	Desmodur VP 8712 eff.FG: 4.6% OTR: 190, WTR: 296	-49%

Beispiele	OH - Komponente	Nano- Partikel 1)	Füllgrad [Gew. %] 2)	Viskosität [mPa*s] 3)	Dispergier- methode	Verbund / OTR / Bemerkung 4)	Eff. 5)
4	Liofol UR 8156	EX 0032	10	25°C 40°C 16700 5820	2,5min Ultraschall	OPP/OPP, Desmodur : N3300 eff.FG: 5.9% OTR: 1080	-27%
5	Liofol UR 8156	Hektorit/ Benzyltrimethyl- (2-hydroxy- ethyl)- ammonium	10	5800 1800	1,5min Ultra-Turrax, 2,5 min Ultraschall	OPP/OPP, Desmodur N3300 eff.FG: 5.9% OTR: 954	-35%
6	Liofol UR 8156	Hektorit/ Dodecylammon- ium	10	5300 1900	1,5min Ultra-Turrax, 2,5 min Ultraschall	OPP/OPP, Desmodur N3300 eff.FG: 5.9% OTR: 853	-42%
7	Liofol UR 8156	Hektorit/ Dehyquart L80	10	5000 1700	1,5min Ultra-Turrax, 2,5 min Ultraschall	OPP/OPP, Desmodur N3300 eff.FG: 5.9% OTR: 719	-52%
8	Liofol UR 8156	Somasif/ Dodecylammon- ium	10	8200 2800	1,5min Ultra-Turrax, 2,5 min Ultraschall	OPP/OPP, Desmodur N3300 eff.FG: 5.9% OTR: 949	-36%

Beispiele	OH - Komponente	Nano- Partikel 1)	Füllgrad [Gew. %] 2)	Viskosität [mPa*s] 3) 25°C 40°C	Dispergier- methode	Verbund / OTR / Bemerkung 4)	Eff. 5)
9	Liofol UR 8156	Somasif/ Benzyl-dimethyl- (2-hydroxy- ethyl)- ammonium	10	4900 1600	1,5min Ultra-Turrax, 2,5 min Ultraschall	OPP/OPP, Desmodur N3300 eff.FG: 5.9% OTR: 1237	-16%
10	Liofol UR 8156	Somasif/ Dehyquart L80	10	5000 1500	1,5min Ultra-Turrax, 2,5 min Ultraschall	OPP/OPP, Desmodur N3300 eff.FG: 5.9% OTR: 764	-48%
11	Liofol UR 8156	Somasif/ 1,12- Diaminododeca n	10	5400 1800	1,5min Ultra-Turrax, 2,5 min Ultraschall	OPP/OPP, Desmodur N3300 eff.FG: 5.9% OTR: 667	-55%
12	Liofol UR 8156	Nano 2124	10		Sandfarben homogen fleißfähig,	OPP/OPP, Desmodur N3300 eff.FG: 5.9% OTR:1060, WTR: 0.91	-28%

Anmerkungen

- 1) Erläuterungen der Füllkörper (Nano-Partikel) in Tabelle 2
- 2) Füllgrad bezogen auf Liofol UR-Komponente
- 3) Brookfield-Viskosimeter Typ Thermocel
- 4) OPP = orientiertes Polypropylen, OTR = Oxygen Transmission Rate, eff. FG = effektiver Füllgrad an Füllkörpern bezogen auf Gesamt-Klebstoff-Zusammensetzungen.
- 5) Effektivität, d.h. Reduktion der OTR relativ zum ungefüllten Vergleichsbeispiel.

Tabelle 2: verwendete Füllkörper

Füllkörper / Modifizierungsmittel	Hersteller	Modifizierungsmittel
EX 0032, Montmorillonit	Süd-Chemie	C18-n-Alkyl/Benzyl
EXM 804, Montmorillonit	Süd-Chemie	Endst. OH-Gruppen
Somasif, Natrium- Magnesium-Fluor-Silikat	Co-op Chemical Co. Ltd., Japan	
Dehyquart L80	Henkel	Bis(Cocoyl)ethyl- hydroxyethyl-methyl- ammonium-Methosulfat
Nano 2124, Montmorillonit	Nanocor	n-Dodecylpyrrolidon

Patentansprüche

- 1.) Kaschierklebstoff-Zusammensetzung auf der Basis polymerer Bindemittel, dadurch gekennzeichnet, daß sie Füllkörper mit plättchenartiger Kristallitstruktur mit Aspektverhältnissen > 100 enthalten.
- 2.) Kaschierklebstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 1 dadurch gekennzeichnet, daß der effektive Füllgrad der Füllkörper in der Bindemittelmatrix 0,1 bis 30 Gew %, vorzugsweise 5 bis 15 Gew % beträgt.
- 3.) Kaschierklebstoff-Zusammensetzungen nach Anspruch 1 oder 2 dadurch gekennzeichnet, daß die Füllkörper ausgewählt werden aus Oxiden, Hydroxiden, Nitriden, Halogeniden, Carbiden oder gemischen Oxid- /Hydroxid- /Halogenid-verbindungen des Aluminiums Siliciums, Zirconiums, Titans, Zinns, Zinks Eisens oder der (Erd)alkalimetalle.
- 4.) Kaschierklebstoff-Zusammensetzungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Füllkörper ausgewählt werden aus der Gruppe gebildet durch Aluminiumoxid, Boehmit, Bayerit, Gibbsit, Diaspor, Bentonit, Montmorillonit, Hydrotalcit, Hectorit, Kaolinit, Glimmer, Vermiculit oder deren Mischungen.
- 5.) Kaschierklebstoff-Zusammensetzung dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel ein- oder zweikomponentige Polyurethanklebstoffe verwendet werden.
- 6.) Kaschierklebstoff-Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die eine Komponente des Bindemittelsystems ein hydroxyfunktionelles Polymer und die Füllkörper enthält und die zweite Komponente als Härter ein Polyisocyanat enthält.
- 7.) Verfahren zur Herstellung von Verbundfolien aus mindestens zwei gleichen oder unterschiedlichen Kunststoff-Folien dadurch gekennzeichnet, daß als Kaschierklebstoff eine Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 6 verwendet wird.

- 8.) Verbundfolie hergestellt nach Anspruch 7, gekennzeichnet durch ihre Barrierewirkung gegen die Diffusion von Sauerstoff, Aromastoffen und / oder Wasserdampf.
- 9.) Verwendung einer Verbundfolie nach Anspruch 8 zur Verpackung von Lebensmitteln oder Arzneimitteln.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PL 17 EP 01/10808

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C09J11/04 C09J5/00 C09J175/04 B32B7/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C09J B32B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 97 23350 A (SHIMELL RICHARD JOHN) 3 July 1997 (1997-07-03) cited in the application claims 1-5, 16-19, 28 page 4, paragraph 3 - page 5, paragraph 1 page 9, paragraph 4 - page 10, paragraph 2	1-4, 7-9
Y	EP 0 301 878 A (DU-PONT) 1 February 1989 (1989-02-01) claims 1, 9, 16 column 2, line 4 - line 11 column 4, line 35 - column 5, line 9 -/-	1-4, 7-9

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 March 2002

Date of mailing of the international search report

12/03/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Schlicke, B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int. Patent Application No.

PCT/EP 01/10808

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 03, 31 March 1999 (1999-03-31) & JP 10 33855 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD), 22 December 1998 (1998-12-22) abstract ---	1-3
P,X	DE 199 60 411 A (DUPONT PERFORMANCE COATINGS GM) 5 July 2001 (2001-07-05) claims column 1, line 60 - line 31 ---	1-9
E	WO 01 87566 A (TOURNIER SANDRINE ;FILLON BERTRAND (FR); LERDA JEAN JACQUES (FR);) 22 November 2001 (2001-11-22) claims 1,3,16,17 page 6, line 2 - line 10 page 15, line 8 - line 13 ---	1-5,7-9
A	DE 299 20 721 U (WEISS CHEMIE & TECHNIK GMBH &) 9 March 2000 (2000-03-09) claim 1 -----	1-9

Continuation of Field 1.2

Claim No. 5 is formulated as a main claim, and Claim No. 6 is formulated such that it is dependent thereon. Since this is attributed, with a high probability, to an oversight and, furthermore, these claims in this formulation find no support in the description, no search was carried out for the subject matter resulting from this formulation.

The subject matter of the search is such that Claim No. 5 is dependent on Claims Nos. 1-4 and Claim No. 6 is dependent on Claim No. 6.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 01/10808

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9723350	A	03-07-1997	AU 1166397 A	17-07-1997
			WO 9723350 A1	03-07-1997
			GB 2308318 A	25-06-1997
			ZA 9610653 A	27-06-1997
EP 0301878	A	01-02-1989	US 4818782 A	04-04-1989
			AU 602597 B2	18-10-1990
			AU 2016288 A	02-02-1989
			BR 8803770 A	21-02-1989
			CA 1331665 A1	23-08-1994
			EP 0301878 A1	01-02-1989
			JP 1043554 A	15-02-1989
			NZ 225607 A	26-04-1990
			US 4983432 A	08-01-1991
JP 10338855	A	22-12-1998	NONE	
DE 19960411	A	05-07-2001	DE 19960411 A1	05-07-2001
WO 0187566	A	22-11-2001	WO 0187566 A1	22-11-2001
DE 29920721	U	09-03-2000	DE 29920721 U1	09-03-2000

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10808

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C09J11/04 C09J5/00 C09J175/04 B32B7/12

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C09J B32B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 97 23350 A (SHIMELL RICHARD JOHN) 3. Juli 1997 (1997-07-03) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-5, 16-19, 28 Seite 4, Absatz 3 -Seite 5, Absatz 1 Seite 9, Absatz 4 -Seite 10, Absatz 2	1-4, 7-9
Y	EP 0 301 878 A (DU PONT) 1. Februar 1989 (1989-02-01) Ansprüche 1, 9, 16 Spalte 2, Zeile 4 - Zeile 11 Spalte 4, Zeile 35 -Spalte 5, Zeile 9 -/-	1-4, 7-9

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. März 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

12/03/2002

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Schlicke, B

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10808

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1999, no. 03, 31. März 1999 (1999-03-31) & JP 10 338855 A (SUMITOMO RUBBER IND LTD), 22. Dezember 1998 (1998-12-22) Zusammenfassung	1-3
P,X	DE 199 60 411 A (DUPONT PERFORMANCE COATINGS GM) 5. Juli 2001 (2001-07-05) Ansprüche Spalte 1, Zeile 60 - Zeile 31	1-9
E	WO 01 87566 A (TOURNIER SANDRINE ;FILLON BERTRAND (FR); LERDA JEAN JACQUES (FR);) 22. November 2001 (2001-11-22) Ansprüche 1,3,16,17 Seite 6, Zeile 2 - Zeile 10 Seite 15, Zeile 8 - Zeile 13	1-5,7-9
A	DE 299 20 721 U (WEISS CHEMIE & TECHNIK GMBH &) 9. März 2000 (2000-03-09) Anspruch 1	1-9

WEITERE ANGABEN

PCT/ISA/ 210

Fortsetzung von Feld I.2

Anspruch 5 ist als Hauptanspruch und Anspruch 6 als von diesem abhängig formuliert. Da dies mit hoher Wahrscheinlichkeit auf ein Versehen zurückzuführen ist und die Ansprüche zudem in dieser Formulierung keine Stütze in der Beschreibung finden, wird keine Recherche für den sich aus dieser Formulierung ergebenden Gegenstand durchgeführt.

Gegenstand der Recherche ist somit Anspruch 5 als abhängig von den Ansprüchen 1-4 sowie Anspruch 6 als abhängig von Anspruch 5.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichung die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 01/10808

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 9723350	A	03-07-1997	AU 1166397 A 17-07-1997
		WO 9723350 A1	03-07-1997
		GB 2308318 A	25-06-1997
		ZA 9610653 A	27-06-1997
EP 0301878	A	01-02-1989	US 4818782 A 04-04-1989
		AU 602597 B2	18-10-1990
		AU 2016288 A	02-02-1989
		BR 8803770 A	21-02-1989
		CA 1331665 A1	23-08-1994
		EP 0301878 A1	01-02-1989
		JP 1043554 A	15-02-1989
		NZ 225607 A	26-04-1990
		US 4983432 A	08-01-1991
JP 10338855	A	22-12-1998	KEINE
DE 19960411	A	05-07-2001	DE 19960411 A1 05-07-2001
WO 0187566	A	22-11-2001	WO 0187566 A1 22-11-2001
DE 29920721	U	09-03-2000	DE 29920721 U1 09-03-2000

